

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—131176

① Int. Cl.³
C 23 F 7/08
B 05 D 3/10

識別記号

庁内整理番号
7537—4K
6683—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ クロムを含まない金属表面の前処理方法

ドイツ連邦共和国6370オベルル
ゼル・ドルンバツハシユトラ
ーセ35

① 特 願 昭55—17162

② 出 願 昭55(1980)2月14日

優先権主張 ③ 1979年2月14日 ④ 西ドイツ
(DE) ⑤ P 2905535.4

⑦ 発 明 者 データー・オツベン
ドイツ連邦共和国6054ロドガウ
6 コルピングシユトラーセ11

⑧ 発 明 者 カール・ランパトザー

① 出 願 人 オキシ・メタル・インダストリ
ーズ・コーポレーション
アメリカ合衆国48089ミシガン
州ワーレン・フーパー・ロード
21441

④ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

クロムを含まない金属表面の前処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 引き続き有機質塗装を施す前処理方法としての金属表面の調整方法に関し、2価またはそれ以上の原子価を有する少くとも1種の金属カチオンを含むリン酸塩処理液により湿潤する方法を用いてリン酸塩皮膜を生成させ、ついで生成した液薄膜を所定に従って乾燥する方法において、 PH が1.5ないし3.0であり、クロムを含まず、金属リン酸塩は別として水溶性モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオン、ニオブ酸イオンおよびタンタル酸イオンからなる部類から選択された少くとも1種のイオンを含むリン酸塩処理液により金属表面を湿潤することを特徴とする方法。

(2) 該リン酸塩処理液がさらに、通常のもしくは

錯化型のフッ化物イオンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 2価またはそれ以上の金属カチオンがカルシウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンから成る部類から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 該リン酸塩処理液がさらに、還元性物質を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) 該リン酸塩処理液がさらに、微細に粉砕せられたシリカを含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

(6) 該リン酸塩処理液がさらに、分散性の造膜性有機質ポリマーを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオン、ニオブ酸イオンおよび/またはタンタル酸イオン (MoO_3 、 WO_3 、

V_2O_5 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 として計算) に対する金属リン酸塩 $[Me^{n+}(H_2PO_4)_n]$ として計算し、ここで n は 2 またはそれ以上の和である) のモル比が 1 : 0.4 ないし 0.01 の範囲以内であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(8) 金属リン酸塩 $[Me^{n+}(H_2PO_4)_n]$ 、ここで n は 2 またはそれ以上の整数である) のシリカ (SiO_2 として)、フッ化物 ($[Me^{n+}F_{n+2}]^{2-}$ として、ここで n は整数) に対するモル比が 1 : (0.2 ないし 5.0) : (0.04 ないし 2.0) の範囲以内であることを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

(9) ポリマーに対する金属リン酸塩 $[Me^{n+}(H_2PO_4)_n]$ としての) の重量比が 1 : (0.1 ないし 2.0) の範囲以内であることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

(10) 乾燥皮膜重量が 0.03 ないし 0.6 g/m² であるようにリン酸塩処理液の皮膜を施すことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

- 3 -

に生成し、処理液の組成および反応条件を適切に選択することにより、金属表面の物性を著しく改善することができる。たとえば、このように金属が前処理された場合には、ペイント、接着剤およびプラスチックによる塗膜の防錆性および密着性が著しく向上する。

西ドイツ特許公告第 1,769,582 号において、6 価クロム、3 価クロム、アルカリイオン類および二酸化ケイ素の限定比率を含む水溶液を所定に従って金属表面上で乾燥させる方法が公告されている。該生成皮膜は電気絶縁用、防食用およびペンキその他のプライマーとしてきわめて有用である。

米国特許第 2,030,601 号においては、10 ないし 20 重量% のリン酸およびナトリウム・ダイクロモートの 10 ないし 15 重量% から成り、場合によりシリカを含む高濃度の水性溶液を鉄鋼表面に刷毛塗りし、ついで乾燥する方法が開示されている。かかる処理は防錆上有効である。

さらに、6 価のクロムおよび有機質高分子体 (いわゆるプライマー) を含むコート剤を使用し、

(11) 液薄膜の乾燥を 50 および 100 °C 間の温度で実施することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(12) 被塗物としての金属がアルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(13) アルミニウム表面を、リン酸塩処理に先立ち酸性水溶液で洗浄することを特徴とする特許請求の範囲第 12 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

ペイント、接着剤およびプラスチックなどをその上に塗装するための調整法として、いわゆる工程前処理方法が金属表面の化成処理方法としてますます重要になりつつある。第 1 工程では、油脂、ゴミおよびサビを金属表面から除くために洗浄する。次いで第 2 工程では水洗して第 1 工程に由来する化学物質の残存を金属表面から除去する。第 3 工程では、最終的に該金属表面を水性化成液で湿潤し該液薄膜を所定により乾燥する。

前記の方法によつて非金属性薄膜が該金属表面

- 4 -

ひき続く所定の乾燥により金属表面に皮膜を形成させる方法はすでに公知である (ヨーロッパ原子力共同体特許明細書 197,164)。

一般に前記の全ての方法は 6 価のクロムを含むので、処理液や塗装金属の取り扱いについて特殊な注意深い手段が必要になり、このようにコートした金属類が食品や飲料用容器として用いられる場合には、該容器の内容物に対する影響を無視できないという不利益がある。さらに、もし該処理液が有機化合物を含む場合は、該処理液の可使用時間が短いという欠点加わる。

6 価のクロムを含む処理液を使用する際の欠点を回避するために、銅、亜鉛およびアルミニウムなどの清浄済みの金属表面を 3 価のクロムイオン、リン酸塩イオンおよび微細シリカを含み、場合により酢酸イオン、マレイン酸イオン、亜鉛イオンおよび/またはマンガンイオンを含む酸性水溶液により湿潤し、生成した溶液薄膜を所定により乾燥する方法は既に公知である (西ドイツ特許公開第 2,711,431 号)。前記の方法に比べこの方法は

- 5 -

- 6 -

著るしい利点を有するが、皮膜中に3価のクロムを含むために該被覆金属材料が容器として用いられる場合には食品や飲料に対する若干の影響を完全には回避できず、さらに難溶性のリン酸クロムの生成により処理液が不安定になるという欠点を有する。

関連するその他の特許は米国特許第3,450,577号、同3,819,385号、同2,502,441号および同第3,586,543号である。

この発明の目的は前記の欠点を回避し、かつ単純な操作で追加の経費なしに実施できるような方法を提供することにある。すなわちこれらの問題点はこの発明による方法に従つて、金属表面を少なくとも1種の2価またはそれ以上の原子価の金属カチオンを含み、1.5ないし3.0のpHを有し、クロムを含まず、金属リン酸塩は別として、可溶性モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオン、ニオブ酸イオンおよび/またはタンタル酸イオンを含むリン酸処理液で浸潤することにより解決できることが分つた。

金属表面の浸潤は、浸漬および抜き取り、注入および拭き落とし、ブラシ掛け、圧搾空気によるスプレー処理、静電および霧化吹きつけ、もしくは一定の溝加工を施した平滑な同一方向または相互に反対方向に回転するローラー類によるロールコートにより行なう。

この発明において用いるリン酸塩処理液はさらに、たとえばフッ化チタン酸塩、フッ化ジルコン酸塩、フッ化スズ酸塩、フッ化ホウ酸塩および/またはフッ化ケイ酸塩のような通常の、もしくは錯化したフッ化物イオンを添加することにより変性される。この変性により金属表面に対して適切な腐食が起り、固着性が改善される。

好ましくは、カチオン成分がカルシウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、鉄、ニッケル、コバルトおよび/またはマンガンであるような金属リン酸塩が用いられる。これらは、しっかりと結合した第3リン酸塩を形成する。

該リン酸処理液中に、特にアルデヒド類、オキ

- 8 -

シカルボン酸類、ヒドラゾン、ヒドロキシシルアンおよび/または次亜リン酸塩の部類から選択した還元性物質を添加すると著るしい効果がでることが分つた。添加量は好ましくは少なくとも1還元当量であるべきである。ここで、1還元当量とはたとえば $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ のように、導入されたモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジウム酸イオン、ニオブ酸イオンおよび/またはタンタル酸イオンの原子価を1価だけ低減させるのに要する還元剤の量を意味する。ここで、各々の還元剤は1分子中に、還元能力を有する数個の官能基を持つことがあることも考慮すべきである。

この発明のその他の好ましい態様は、微粉状のシリカおよび/またはポリアクリレートのような皮膜形成能を有する分散性有機質ポリマーを含むリン酸塩処理液を用いることにある。たとえば、四塩化ケイ素から加熱により生成させたシリカもしくは、水性媒質においてアルカリ金属ケイ酸塩から沈殿させたシリカなどが微細シリカの原料として好適である。この際必要なことは、酸性の水

性化成液中で均一、かつ安定した懸濁状を保つのに十分な程度に該シリカの粒径が微細であることである。有機質ポリマーは、ペイント製造分野において通常用いられるものである。

前記物質の添加はリン酸塩処理液の濃縮化に対して著効があり、生成液膜の厚さを調整する手段の一つになる。次に施す処理によつては、有機質ポリマーの添加は密着性を促進する効果がある。

さらに、この発明による方法の好ましい実施態様は、 $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ として計算した金属リン酸塩のモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンおよび/またはバナジウム酸イオン (MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 として計算した) に対するモル比が $1 : (0.4 \text{ ないし } 0.01)$ の範囲以内にあり、および/または金属リン酸塩 ($\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ として示す) のシリカ (SiO_2 として計算)、フッ化物 ($\text{Me}^{n+}\text{F}_{n+2})^{2-}$ として計算される) に対するモル比が $1 : (0.2 \text{ ないし } 5.0) : (0.04 \text{ ないし } 2.0)$ および/または $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ として計算した金

リン酸塩のポリマーに対する重量比が1:(0.1ないし2.0)以内にあるようなリン酸塩処理液により金属表面を湿润することから成る。

この発明に従つて用いられる処理液は諸成分が蒸発残分として5ないし150g/L含まれることが望ましい。好ましくは被塗物に対して2.5および25ml/m²間の液膜量になるように湿润することが望ましい。乾燥皮膜重量が0.03ないし0.6g/m²になるようにリン酸塩処理液の皮膜が生成されるときに、最も優れた処理結果が得られる。湿润工程に引き続く所定の乾燥工程は原則として室温で行なわれる。好ましくは50および100°C間のようにより高温を採用すると、さらに好ましい結果が得られる。

金属性被塗物としては鋳型品、チューブ、棒、ワイヤー、好ましくは金属シートまたは金属ストリップのような種々の形態のものが使用に供せられる。

この発明による方法は多種類の金属および金属合金に対して有用である。特に銅、亜鉛またはそ

の合金類から成る金属表面の処理に有用である。しかしながら、この発明に係わる方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から成る金属素材表面を被覆する際に特に重要である。アルミニウムの場合には、非イオン性界面活性剤、場合によりフッ化物イオンを含みpHが1.0ないし2.0の範囲内にある硫酸またはリン酸溶液により常法に従つて洗浄を行うことが効果的である。かくして特にMgOのような金属酸化物により汚染されていない極めて清浄な金属表面が得られ、ひき続いて施されるリン酸塩皮膜の密着性に好結果を及ぼす。

この発明の最大の利点は得られた皮膜が無毒性であり、耐食性が高く、密着性および密着促進性を有し、かつ処理液が安定であり成分相互間の反応や成分自身の沈殿による組成の変化が無いことにある。さらに当該プロセスはクロムの溶出問題とは全く無関係である。この前処理に引き続いて施すペイント、接着剤またはプラスチック類の塗装は常法に従つて施すことができる。

つきにこの発明を実施例により詳細に説明する。

すべての実施例において、アルミニウムストリップが次に詳しく記載したリン酸塩処理液でロール塗装器を用いて湿润された80°Cで乾燥した。ロール塗装に先立ち、該アルミニウムストリップを例1.3の次の溶液で洗浄した。

5g/L 硫酸(96%)

0.5g/L エトキシレート・アルキルフェノール

0.05g/L フッ酸(100%)

それぞれの処理液中の活性物質の含量およびm²あたりの塗布液量ml、処理液の蒸発残分g/Lおよび生成した皮膜重量mg/m²を実施例1~8について表示した。

このように前処理した試料をビニールラッカーおよびエポキシフェノール樹脂系ペイントで塗装し、密着性を屈曲試験により、耐食性をパステル試験によりテストした。これらの技術的データによれば、この発明に係わる方法ではCr(III)/SiO₂をベースにした溶液を使用する方法に比べ少くとも同等か一部ではむしろ優れた結果が得られた。

特開昭55-131176(5)

試料	1	2	3	4	5	6	7	8
PO ₄ (g/L)	30	20	40	40	20	20	20	10
Al	2.7	--	--	--	--	--	--	--
Zn	--	6.5	--	--	6.5	--	6.5	3.25
Mg	--	--	2.6	2.6	--	2.6	--	--
Mn	--	--	--	5.5	--	--	--	--
Co	--	--	--	--	--	5.5	--	--
Ni	--	--	5.5	--	5.5	--	--	--
モリブデン酸塩	--	--	5.0	--	--	2.5	--	0.5
タングステン酸塩	3.3	--	--	0.5	--	--	--	--
バナジウム酸塩	--	1.06	--	--	5.3	--	0.5	--
フッ化物型	--	H ₂ TiF ₆	HBF ₄	H ₂ ZrF ₆	H ₂ SiF ₆	H ₂ TiF ₆	HBF ₄	HBF ₄
量 (g/L)	--	1.6	8.8	2.4	14.4	16.4	10.4	5.2
還元剤	グルコース	アスコルビン酸	ヒドラジン	次亜リン酸ソーダ	グルコース	ヒドロキシアミン	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
量 (g/L)	5.0	5.0	1.0	3.0	5.3	2.5	6.0	6.0
SiO ₂	6.0	1.2	--	2.4	12.0	3.0	12.0	6.0
ポリアクリレート	--	--	--	--	--	--	10.6	10.6
液量 (ml/m ²)	8.0	4.0	8.0	2.0	8.0	8.0	8.0	8.0
蒸発残分 (g/L)	44.5	31.0	61.0	56.0	66.0	50.0	60.0	36.0
塗布重量 (mg/m ²)	356	124	488	112	528	400	480	288

-14-